Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekelionen im elektrischen Feld

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HANS KUHN

aus Orpund (Kanton Bern)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1944

Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekelionen im elektrischen Feld

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

HANS KUHN

aus Orpund (Kanton Bern)

BASEL

Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.

1944

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *W. Kuhn* und Dr. *F. Bürki*.

Basel, den 6. Juni 1944.

Prof. Dr. *Ed. Handschin*,
Dekan.

Herrn *Hans Kuhn* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 6. Juni 1944 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner gleichen Datums genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekelionen im elektrischen Feld

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVII, Fasciculus Secundus, 1944.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Wanderungsdoppelbrechung von Fadenmolekelionen im elektrischen Feld.

Betrachten wir ein geometrisch anisotropes, etwa ein längliches, in einer Lösung befindliches Teilchen, welches an einem bestimmten Punkte, z. B. am Ende, eine elektrische Ladung e trage. Bringen wir dieses Teilchen in ein elektrisches Feld, so greift offenbar am Orte der Ladung eine der Feldstärke $\mathfrak{E}$ entsprechende Kraft

$$\mathfrak{K}_1 = e\,\mathfrak{E} \qquad (1)$$

an. Infolge der Einwirkung dieser Kraft wird das Ion gegenüber dem ruhenden Lösungsmittel eine Translationsgeschwindigkeit u erhalten und zwar wird

$$u = \frac{\mathfrak{K}_1}{\mu}$$

wenn μ die Beweglichkeit des Ions, d. h. die unter Wirkung der Kraft ein Dyn auftretende Wanderungsgeschwindigkeit ist. In diesem Falle ist nämlich die am Ion angreifende Reibungskraft

$$\mathfrak{K}_2 = -u \cdot \mu$$

und die Summe der am Ion angreifenden Gesamtkraft

$$\mathfrak{K}_1 + \mathfrak{K}_2 = 0;$$

d. h. es ist dann die Beschleunigung des Ions gleich Null, die Geschwindigkeit stationär.

Da wir uns die resultierende Reibungskraft $\mathfrak{K}_2$ ungefähr im Schwerpunkt des Teilchens, $\mathfrak{K}_1$ dagegen nach Voraussetzung am einen Ende desselben angreifend zu denken haben (Fig. 1), so sieht man, dass die Wirkungslinien von $\mathfrak{K}_1$ und $\mathfrak{K}_2$ im allgemeinen nicht zusammenfallen, so dass auf das sich bewegende Ion ein Kräftepaar wirkt, welches ein Drehmoment ausübt. Dabei ist die eine Komponente des Kräftepaars elektrostatischen, die andere hydrodynamischen Ursprungs. Das Drehmoment verschwindet nur dann, wenn der Vektor r, welcher die Angriffspunkte der Kräfte $\mathfrak{K}_1$ und $\mathfrak{K}_2$ verbindet, mit der Richtung des Feldes $\mathfrak{E}$ übereinstimmt; d. h.: der Vektor r (Fig. 1) wird durch die auf das wandernde Ion wirkenden Kräfte in die Feldrichtung eingestellt, sofern die *Brown*'sche Bewegung der Teilchenachse diese Orientierung nicht zu zerstören vermag.

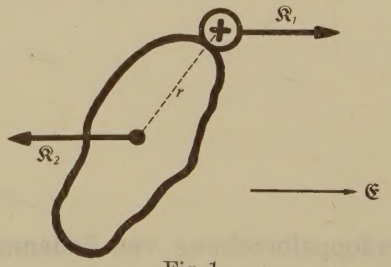

Fig. 1.

Ist das geometrisch anisotrope Teilchen auch optisch anisotrop (Stäbchendoppelbrechung, Eigendoppelbrechung), so erkennt man, dass eine in ein elektrisches Feld gebrachte Lösung solcher Teilchen infolge der im Felde auftretenden wenigstens teilweisen Orientierung doppelbrechend wird. Wir erwarten eine neue Art künstlicher Doppelbrechung, welche den bekannten ähnlichen Effekten wie *Kerr*-Effekt, *Maxwell*-Effekt, *Faraday*-Effekt oder der akustischen Doppelbrechung an die Seite zu stellen ist. Als Unterschied gegenüber diesen Effekten ist der schon erwähnte Umstand interessant, dass das bei der Ionenwanderungsdoppelbrechung auftretende, den Effekt bewirkende Kräftepaar aus zwei Komponenten verschiedener Natur (einer elektrostatischen einerseits, einer hydrodynamischen anderseits) zusammengesetzt ist.

Wie man qualitativ leicht erkennt, wird die erwartete Ionenwanderungsdoppelbrechung symbat mit der Konzentration, sowie mit der Stärke des angewendeten elektrischen Feldes ansteigen; ausserdem wird sie mit zunehmender Grösse des Abstandes r in Fig. 1, also mit zunehmender Linearabmessung des Ions zunehmen. Das letztere wird deswegen der Fall sein, weil mit zunehmendem Wert von r der Wert von $r \cdot \Re_1$, d. h. des möglichen Drehmoments, zunimmt, während die der Ausrichtung entgegenwirkende *Brown*'sche Bewegung der Molekelachse bekanntlich mit steigendem r abnimmt. Dies legt die Vermutung nahe, dass der erwartete Effekt am ehesten an solchen Ionen zu beobachten sein wird, die aus Fadenmolekeln bestehen, welche am einen Ende des Gesamtfadens eine durch Ionisation in Lösung entstehende elektrisch geladene Gruppe tragen.

Die teilweise Orientierung, welche sich durch Zusammenwirken von elektrischen und hydrodynamischen Kräften einerseits, der *Brown*'schen Bewegung andererseits ergibt, lässt sich in teilweiser Analogie zu Betrachtungen, welche vor kurzem mitgeteilt worden sind[1]), etwa wie folgt beschreiben:

a) Für starre Molekeln.

Wenn pro Kubikzentimeter Lösung G starre Molekeln vorhanden sind und wenn bei jeder Molekel der Abstand zwischen dem Angriffspunkt der elektrischen Kraft einerseits, der resultierenden hydrodynamischen Reibungskraft andererseits gleich r ist (Fig. 1), so wird die Verteilungsfunktion, d. h. die Anzahl von Molekeln pro Kubikzentimeter, deren Vektor r mit der Feldrichtung einen Winkel, welcher zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, einschliesst, gleich

$$dG_{\vartheta, \vartheta + d\vartheta} = G \frac{\alpha}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} e^{-\alpha \cos \vartheta} \sin \vartheta \, d\vartheta \qquad (2)$$

wobei

$$\alpha = \frac{\mathfrak{E} e r}{kT} \qquad (3)$$

gesetzt ist. (k = *Boltzmann*'sche Konstante, T = absolute Temperatur.) Ist die mittlere Polarisierbarkeit des einzelnen Teilchens parallel bzw. senkrecht zum Vektor r gleich δ_1 bzw. gleich δ_2, so entspricht der durch (2) gegebenen Orientierung eine beobachtbare Ionenwanderungsdoppelbrechung

$$n_1 - n_2 = \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6 n_0} \frac{4\pi}{5} G \left[1 - \frac{3}{\alpha}\left(\mathfrak{Cotg}\, \alpha - \frac{1}{\alpha}\right)\right](\delta_1 - \delta_2) \qquad (4)$$

n_0 ist dabei der Brechungsindex des Lösungsmittels. Gegebenenfalls ist die Anisotropie des innern Feldes durch Wahl eines passenden Wertes von $(\delta_1 - \delta_2)$ zu berücksichtigen.

[1]) *W. Kuhn* und *H. Kuhn*, Helv. **26**, 1394 (1943), im Folgenden als l. c. I bezeichnet.

b) Für Fadenmolekeln, welche am einen Ende eine ionisierte Gruppe enthalten.

Bei bespülten Fadenmolekeln, welche am einen Ende eine ionisierte Gruppe enthalten, besteht der bei der Ionenwanderung eintretende Effekt einerseits in einer Orientierung des Vektors h, welcher den Anfangs- mit dem Endpunkt der Molekel verbindet, andererseits in einer teilweisen Entknäuelung der Fadenmolekel. In Anlehnung an die Bezeichnungen, welche in der erwähnten kürzlich erschienenen Arbeit über die Aufrollung von Fadenmolekeln in strömenden Lösungen (l. c. I) eingeführt worden sind, ergibt sich dabei als Unterschied der Polarisierbarkeit der Lösung parallel und senkrecht zum angelegten elektrischen Felde:

$$P_1 - P_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)\, G \left[N_m - \sum_{i=1}^{i=N_m} \frac{3}{a_i} \left(\mathfrak{Cotg}\, a_i - \frac{1}{a_i} \right) \right] \tag{5}$$

Dabei ist a_i zur Abkürzung gesetzt für

$$a_i = \frac{\mathfrak{E}\, e}{kT} \frac{i - \frac{1}{2}}{N_m} A_m \tag{6}$$

Es bedeuten ferner, so wie früher: α_1 und α_2 die Polarisierbarkeiten des einzelnen statistischen Fadenelementes, N_m die Zahl von statistischen Vorzugselementen pro Fadenmolekel. Wenn, wie es in praktischen Fällen zutrifft,

$$\frac{e\, \mathfrak{E}\, A_m}{kT}$$

eine kleine Grösse ist (A_m ist die Länge des statistischen Vorzugselementes), so ergibt sich daraus als beobachtbare Ionenwanderungsdoppelbrechung:

$$(n_1 - n_2) = \mathfrak{E}^2 \cdot c \cdot \frac{(n_0^2 + 2)^2}{6\, n_0} \frac{4\pi}{3} (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{N_L}{45 \cdot 10^3} A_m\, b \left(\frac{e}{kT} \right)^2 \tag{7}$$

Für kleine Werte von N_m wäre, etwas genauer, auf der rechten Seite dieser Gleichung ein Faktor

$$1 - \frac{1}{4\, N_m^2}$$

anzufügen.

In Gleichung (7) ist bereits die Anzahl G von Fadenmolekeln pro Kubikzentimeter durch die Konzentration c in Grundmol pro Liter ersetzt, indem

$$G = \frac{c}{10^3} \cdot \frac{N_L}{Z}$$

ist. (N_L = *Loschmidt*'sche Zahl pro Mol; Z = Polymerisationsgrad.) Ausserdem bedeutet b die hydrodynamische Länge der Grundmolekel.

Aus (7) entnehmen wir: Die zu erwartende Wanderungsdoppelbrechung $(n_1 - n_2)$ von Fadenmolekelionen ist pro-

portional dem Quadrat der elektrischen Feldstärke, sowie proportional der Konzentration c in Grundmol pro Liter. Merkwürdigerweise ergibt sich, dass $n_1 - n_2$ unabhängig vom Polymerisationsgrade Z ist, indem Z selber oder eine zu Z proportionale Grösse auf der rechten Seite der Gleichung (7) nicht vorkommt.

In Analogie zu Begriffsbildungen, welche bei der Strömungsdoppelbrechung und bei der Viskosität die Eigenschaften einer polymerhomologen Reihe kennzeichnen, können wir das Ergebnis (7) in der Form festhalten, dass

$$\varepsilon = \frac{n_1 - n_2}{\mathfrak{E}^2 c} = K_\varepsilon \tag{8}$$

eine innerhalb einer polymerhomologen Reihe konstante, insbesondere von Konzentration c und angewandter Feldstärke $\mathfrak{E}$ unabhängige Grösse sein muss (solange nicht besondere Störungen zu Abweichungen Anlass geben). Wir bezeichnen daher die Grösse ε als die Wanderungsdoppelbrechungszahl.

Von grossem Interesse ist es, dass die Konstante K_ε mit der l. c. I eingeführten Strömungsdoppelbrechnungskonstanten K_ν in quantitative Beziehung gesetzt werden kann. Auf Grund von (7) und (8), sowie Gleichung l. c. I Nr. 29 ergibt sich nämlich:

$$K_\varepsilon = \frac{K_\nu}{\lambda b} \frac{4 e^2}{3 kT} \tag{9}$$

λ ist der l. c. I in Gleichung (11a, b) eingeführte Zahlenfaktor von der ungefähren Grösse

$$\frac{3\pi}{2}$$

Für Methyl-cellulose in Wasser gilt nach l. c. I:

$$K_\nu = 0{,}84 \times 10^{-9},\ b = 5{,}15 \times 10^{-8}\ \text{cm},\ \lambda = 6{,}3.$$

Wenn wir, wie es in den unten zu beschreibenden Versuchen geschehen ist, Molekeln von Methyl-cellulose anwenden, welche am einen Ende durch Oxydation mit einer Carboxylgruppe ausgestattet sind, so wird, sofern die Carboxylgruppe in wässeriger Lösung vollständig zur elektrolytischen Dissoziation gebracht wird, die in (9) vorkommende Ladung e gleich der einfachen elektrischen Elementarladung. Einsetzen der Zahlen in (9) gibt dann:

$$K_{\varepsilon,\,\text{ber}} = 1{,}9 \times 10^{-8}$$

Für endständig oxydierte Methyl-cellulose lässt sich somit der Betrag der zu erwartenden Ionenwanderungsdoppelbrechung quantitativ voraussagen.

Es sei noch erwähnt, dass sich für die Lösung von polymerhomologen Stabmolekelionen eine vom Polymerisationsgrad Z stark abhängige Wanderungsdoppelbrechungszahl $K'_{\varepsilon,\,\text{Stab}}$ ergeben würde, indem gelten müsste:

$$\varepsilon_{\text{Stab}} = K'_{\varepsilon,\,\text{Stab}} \cdot Z^2$$

Weiter sei bemerkt, dass sich auch für nicht völlig durchspülte Knäuel ähnliche Betrachtungen durchführen lassen mit dem Ergebnis, dass die Ionenwanderungsdoppelbrechungszahl ε sich im durchspülten und im nichtdurchspülten Fall nur wenig unterscheidet.

Experimentelles.

Um die Existenz der vorausgesagten Ionenwanderungsdoppelbrechung festzustellen, haben wir Methyl-cellulose durch saure Hydrolyse bis zu einem Polymerisationsgrad von etwa $Z = 60$ abgebaut und darauf die Endgruppen durch Jod oxydiert. Die Ionenwanderungsdoppelbrechung der so erhaltenen Methyl-cellulose-monocarbonsäure wurde darauf in wässeriger Lösung zwischen vergoldeten Platten-Elektroden von einem Meter Länge, welche sich in einem Abstand von 4 mm gegenüberstanden, untersucht. Die angewendeten Feldstärken lagen zwischen 450 und 1200 Volt pro cm. Es wurde erwartungsgemäss eine starke positive Ionenwanderungsdoppelbrechung festgestellt. Sie ist in 1-proz. Lösung etwa 100mal grösser als der gleichzeitig am Lösungsmittel (Wasser) auftretende elektrooptische *Kerr*-Effekt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Fig. 2 und 3 deutlich gemacht. Fig. 2 zeigt den gemäss Gl. (7) zu erwartenden Anstieg der beobachteten Doppelbrechung $(n_1 - n_2)$ mit der Konzentration c in Grundmol pro Liter. Fig. 3 zeigt die ebenso vorausgesagte Proportionalität mit dem Quadrat der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$.

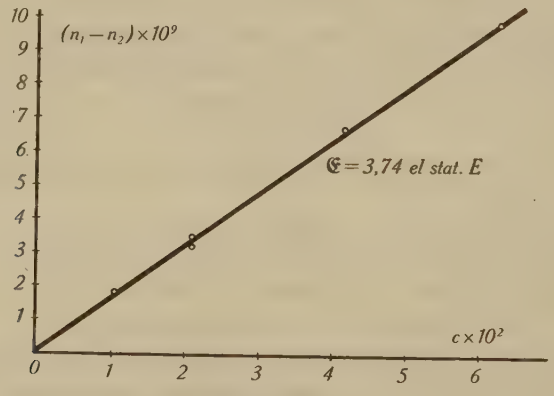

Fig. 2.

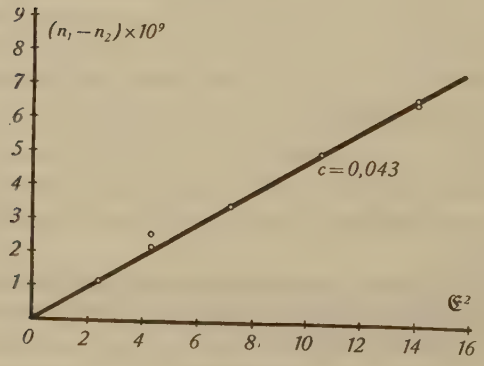

Fig. 3.

Der aus diesen Messungen folgende Betrag der Wanderungsdoppelbrechungskonstanten K_ε ist gleich $1{,}1 \times 10^{-8}$. Er ist zu vergleichen mit dem vorhin im Anschluss an (9) aus der Strömungsdoppelbrechungskonstanten K_ν berechneten Werte $K_{\varepsilon,\,\mathrm{ber}} = 1{,}9 \times 10^{-8}$. Wenn man berücksichtigt, dass zur Ermittlung von $K_{\varepsilon,\,\mathrm{ber}}$ Daten über die Strömungsdoppelbrechung benützt sind, die mit ganz andern Präparaten erhalten wurden als unsere Wanderungsdoppelbrechungsdaten, so ist die Übereinstimmung zwischen K_ε und $K_{\varepsilon,\,\mathrm{ber}}$ sehr befriedigend. Tatsächlich zeigen weitere Versuche, über welche demnächst berichtet werden soll, dass erstens der Betrag des Effekts vom Ausgangsmaterial etwas abhängt, und zweitens, dass sich der Wanderungsdoppelbrechung eine rein elektrostatische Doppelbrechung der Makromolekel überlagert. Die gefundene Übereinstimmung kann daher als grundsätzliche Stütze für die mitgeteilten Modellbetrachtungen angesehen werden. Anderseits dürfte die Weiterverfolgung des Effekts interessante Aufschlüsse über die Molekelform und über die Verteilung der elektrischen Ladungen auf der Molekel bei Methyl-cellulose und bei anderen Verbindungen gestatten. Es sei erwähnt, dass ein ähnlicher Effekt auch bei Gelatine-Lösungen beobachtet werden kann.

Lebenslauf.

Am 5. Dezember 1919 wurde ich, Hans Werner Kuhn von Orpund (Kanton Bern), als Sohn des Beamten Oscar Kuhn und der Gertrud geb. Gfeller in Bern geboren.

Als ich zehnjährig war, starb mein Vater, während meine Mutter heute noch in Bern lebt.

Meine Schulzeit an den städtischen Schulen Berns schloss ich im Herbst 1938 mit der Maturitätsprüfung an der Realabteilung des dortigen Gymnasiums ab.

Nach einer daran anschliessenden siebensemestrigen Studienzeit an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich erhielt ich im Frühling 1942 das Diplom als Ingenieur-Chemiker.

Seither arbeite ich, vom August 1943 an als Assistent, im physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel bei Herrn Prof. Dr. W. Kuhn, unter dessen Leitung ich die vorliegende Dissertation ausführte.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren E. Baur, L. Blangey, C. Burri, R. Eder, H. E. Fierz, A. Frey-Wyssling, W. von Gonzenbach, A. Guyer, W. Kuhn, W. Kummer, W. Matthies, P. Niggli, R. Parker, G. Polya, L. Ruzicka, U. Ruegger, P. Scherrer, O. Spiess, F. Tank und W. D. Treadwell.

Allen diesen Herren möchte ich für ihre Bemühungen bestens danken.

Insbesondere spreche ich meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. Kuhn für die mannigfachen Anregungen und wertvollen Ratschläge, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.